

5 Resultados e discussões

5.1. Análise da composição química das amostras de água de chuva por ICPOES.

As curvas analíticas típicas obtidas para as análises realizadas por ICPOES são mostradas na Figura 13. Os elementos determinados por esta técnica foram potássio, cálcio, magnésio, sódio e fósforo.

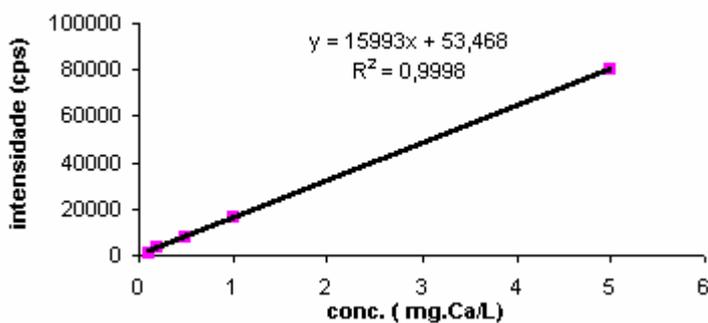


Figura 13- Curva analítica obtida para determinação de cálcio por ICPOES.

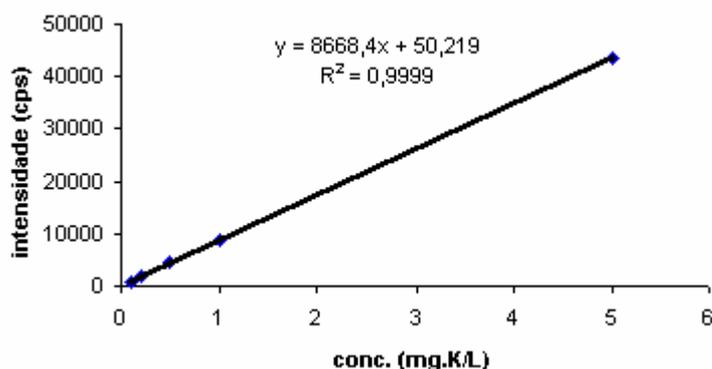


Figura 14- Curva analítica obtida para determinação de potássio por ICPOES.

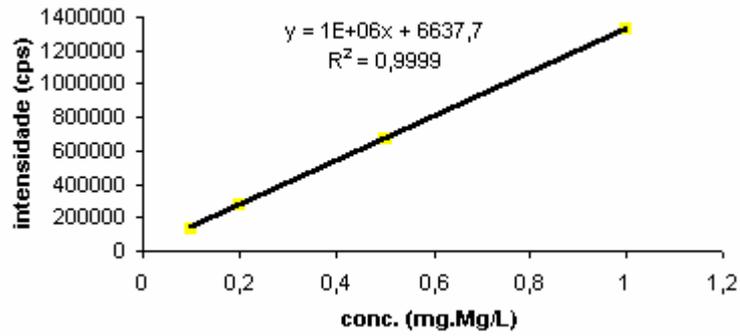


Figura 15- Curva analítica obtida para determinação de magnésio por ICPOES.

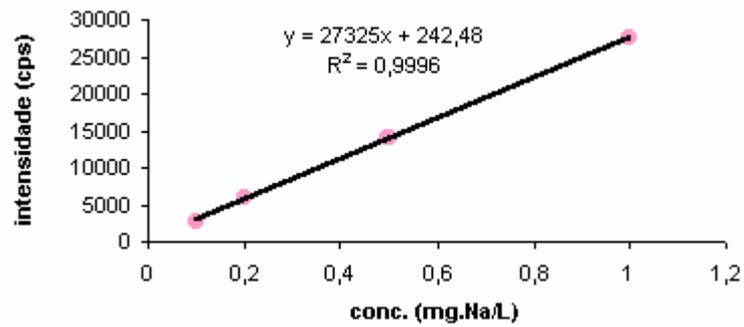


Figura 16- Curva analítica obtida para determinação de sódio por ICPOES.

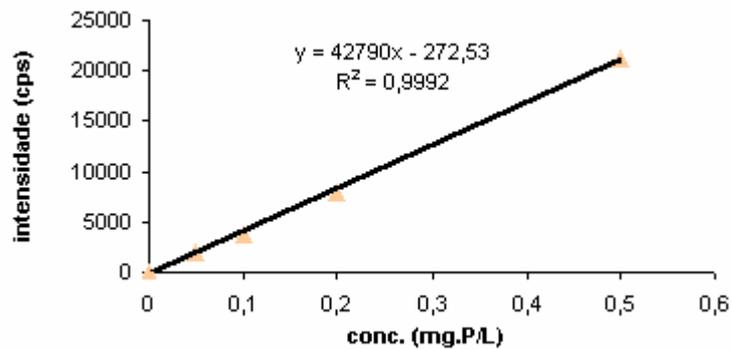


Figura 17- Curva analítica obtida para determinação de fósforo por ICPOES.

De acordo com as Figuras 13, 14, 15, 16 e 17, excelentes linearidades (com $R^2 > 0.999$) foram obtidas nas calibrações realizadas nas faixas de trabalho investigadas, confirmando uma das características de desempenho da técnica. Os elementos potássio, cálcio, magnésio e sódio foram determinados utilizando-se um sistema convencional de introdução de amostras (nebulizador concêntrico – tipo conical, *Glass Expansion*, com câmara ciclônica) e o elemento fósforo foi determinado empregando-se um sistema de nebulização ultrasônica (mod. AT 6000, *CETAC*), visando a obtenção de melhores limites de detecção. Neste sistema (nebulização ultrasônica) é maior a eficiência de transporte do analito, que pode chegar a 30% em comparação ao cerca de 1% observado com o nebulizador concêntrico comum.

Para o estudo da sensibilidade da técnica empregada foram calculados os limites de detecção, que é definido em termos da menor concentração que pode ser detectada com razoável certeza estatística por um procedimento analítico (EURACHEM Guide, 1998). O limite de detecção é calculado pela expressão:

$$LD = k \cdot \sigma \cdot (\text{tg } \alpha)^{-1}$$

Onde: k - fator de multiplicação (geralmente 3)

σ - desvio padrão de 10 leituras do branco

$\text{tg } \alpha$ - inclinação da curva analítica

Na Tabela 5 são mostrados os limites de detecção e outros parâmetros associados às determinações realizadas por ICPOES.

Tabela 5- Apresentação de alguns parâmetros de desempenho analíticos obtidos na análise de água de chuva e comparação dos limites de detecção com outro modo de observação (radial) e com outro instrumento de ICPOES.

Elemento	λ (nm)	Sensibilidade (cps. mg^{-1} L)	Linearidade	LD* (axial)	LD** (axial)	LD*** (radial)
Ca	422.673	15993	0.9998	11	2	11
Na	589.592	27325	0.9996	5	3.9	150
Mg	279.553	1327000	0.9999	0.17	0.42	31
K	766.490	8668	0.9999	28	10	150
P	213.617	42790	0.9992	4	24	140

* LD – limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$), obtido neste trabalho; ** LD – limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$), obtido por Koster et al, 2002; *** LD – limite de detecção obtido por Koster et al, 2002.

Um sistema de codificação foi adotado para a identificação e exibição dos resultados das determinações analíticas realizadas nas amostras estudadas neste trabalho. A primeira letra indica a local de coleta da amostra. A letra “A” é referente a área aberta; as letras “D” e “F” são referentes à localidades diferentes dentro da área fechada. O número que segue a primeira letra é relacionado ordem de coleta das amostras e finalmente, as letras minúsculas após os números identificam os coletores utilizados no sistema de amostragem. Deste modo, a amostra de código “A23b” foi coletada na área aberta, na vigésima terceira coleta, no coletor b. Nas tabelas em anexo são mostrados todos os resultados das determinações feitas por ICPOES. O índice NA nas tabelas refere-se à amostras não analisadas.

5.2. Análise de ânions por cromatografia íons

A análise dos chamados ânions “comuns” (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) pelo emprego da técnica de cromatografia de íons, de certo modo, pode ser considerada estabelecida, pelo menos sob o ponto de vista das separações e tempo de análise. O desenvolvimento na tecnologia de fabricação de colunas de troca aniônicas acarretaram a disponibilidade comercial de fases estacionárias que separam com eficiência os ditos ânions comuns em cerca de 10 minutos. Outros resultados importantes do avanço tecnológico foram a melhoria na resolução na região inicial dos cromatogramas, permitindo que os ânions que eluem muito rapidamente (F^- , por exemplo) sejam melhor resolvidos com relação ao tempo morto e, fundamentalmente, o desenvolvimento de sistemas de supressão química, ou supressão iônica, responsáveis pela melhoria na sensibilidade em análise de ânions com detecção condutimétrica. Na figura 18 são mostradas as curvas de calibração típicas obtidas pela metodologia otimizada neste trabalho, para a análise de ânions em amostras de água de chuva

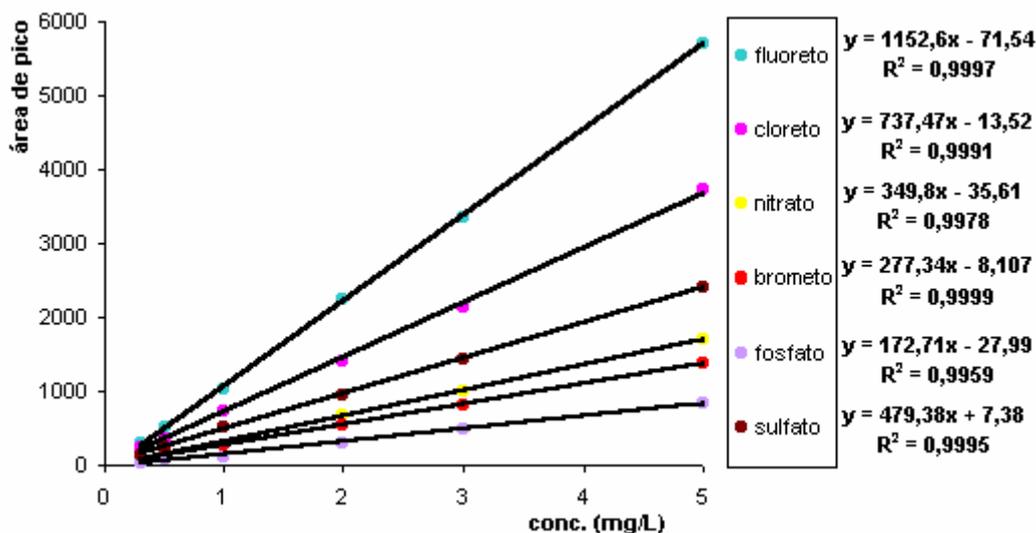


Figura 18- Curvas analíticas típicas obtidas para a análise de ânions comuns em água de chuva por cromatografia de íons.

No procedimento de calibração adotado (descrito na seção 4.3) optou-se pela injeção de apenas uma replicata para cada ponto da curva analítica. Na etapa inicial do trabalho foram construídas curvas de calibração com injeção de 1, 2 e 3

replicatas para cada ponto da curva. Como resultado, as curvas obtidas pela injeção de uma replicata mostrava boas linearidades para todos os íons analisados, não havendo deste modo ganhos significativos em termos deste parâmetro. Deste modo, neste trabalho foi feita injeção de uma replicata para a construção da curva analítica. Na Tabela 6 são mostradas as correlações obtidas neste ensaios.

Tabela 6- Coeficientes de correlação (linearidade) em função do procedimento de calibração adotado.

n ^o de injeções	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Tempo* (min)
1	0.9997	0.9991	0.9978	0.9999	0.9959	0.9995	84
2	0.9997	0.9994	0.9981	0.9994	0.9963	0.9996	168
3	0.9998	0.9994	0.9982	0.9999	0.9966	0.9996	262

Tempo *: Tempo em minutos necessário para a construção da curva analítica, que continha 6 níveis de calibração (0.3; 0.5; 1; 2; 3 e 5 mg L⁻¹).

Paralelamente, o procedimento de calibração adotado resulta em menor tempo de análise. O tempo de 84 minutos é relativo a 6 corridas cromatográficas de 12 minutos cada uma, adicionados de um tempo de 2 minutos entre uma injeção e outra, necessário para que a amostra seguinte carregada na alça de injeção seja representativa.

Na Tabela 7 são mostrados as repetitividades para tempo de retenção e área de pico relativos a 20 injeções consecutivas de uma solução contendo os ânions de interesse.

Tabela 7- Repetitividades em tempo de retenção e área de pico para a metodologia otimizada. Todos os ânions em concentração de 2 mg L⁻¹.

Ânion	t _R médio (min)	DPR% (t _R)	DPR% (área de pico)
Fluoreto	3.5	0.51	1.8
Cloreto	4.6	0.55	2.1
Nitrato	6.7	0.63	1.7
Brometo	7.7	0.62	1.2
Fosfato	10.1	0.40	1.9
Sulfato	11.8	0.32	1.6

Na Tabela 8 são mostrados os limites de detecção do método, obtidos nas condições otimizadas para a análise de ânions. Para estimativa dos limites de detecção ($LD = 3 \cdot \sigma \cdot (tg \alpha)^{-1}$) foram considerados desvios padrão de área de pico relativos à injeção de 10 replicatas de 100µL de um padrão de 5 ng mL⁻¹.

Tabela 8- Limites de detecção e inclinações das curvas analíticas obtidas para a análise de ânions.

ânion	Inclinação da curva analítica	LD - neste método (ng mL ⁻¹)	LD – Raaidah e James, 2002
Fluoreto	1152	0.6	0.3
Cloreto	737	0.6	0.6
Nitrato	349	1.2	0.4
Brometo	277	2.5	2.8
Fosfato	172	5	1.4
Sulfato	479	1.4	1.2

Nas faixas de trabalho investigadas, foi linear a relação entre resposta do detector e as concentrações dos analitos, e os limites de detecção obtidos neste trabalho foram comparáveis aos obtidos por Jackson et al. , 1995 e Raaidah e James, 2002.

Na Figura 19 são mostrados, justapostos, os cromatogramas associados as determinações da repetitividade em tempo de retenção e em área de pico para 11 injeções consecutivas, e na figura 20, é mostrado o cromatograma da amostra *A20a*, como exemplo de um típico espectro deste tipo da análise.

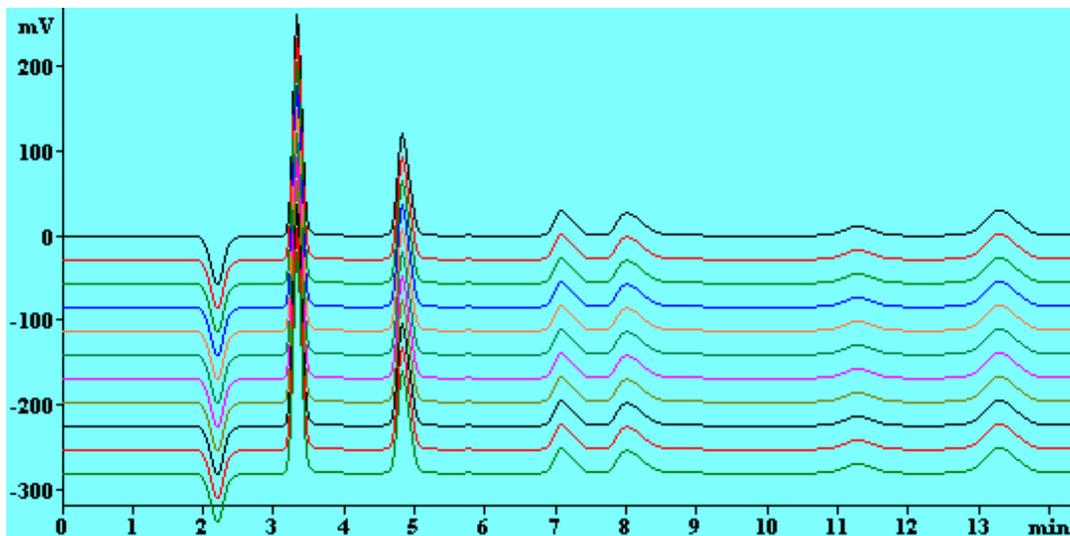


Figura 19- Repetitividade em tempo de retenção para 11 injeções consecutivas de uma solução sintética contendo os ânions de interesse. Ordem de eluição: fluoreto, cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato. A concentração foi de 2 mg mL^{-1} para todos ânions. Esta superposição de 11 cromatogramas foi gerada pelo software IC Net 2.1, responsável pela aquisição e tratamento dos dados no cromatógrafo de íons utilizado.

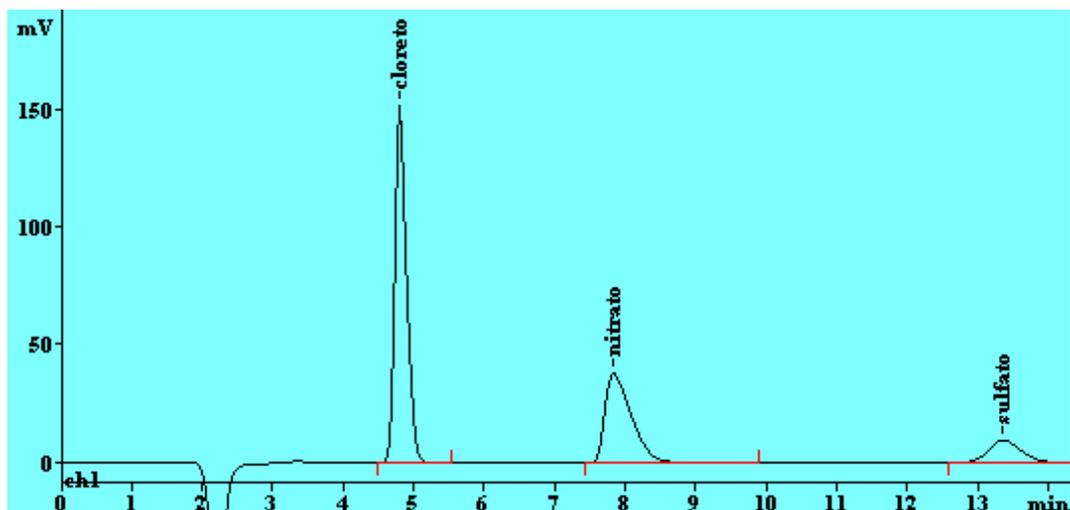


Figura 20- Cromatograma de uma amostra de água de chuva (*A20a*) submetida a análise de ânions pela metodologia otimizada.

Na Tabela 9 são mostradas informações referentes a estatística descritiva do conjunto de dados produzidos ao longo deste estudo, relacionados a análise de ânions nas amostras ambientais, juntamente com informações ligadas à detectabilidade dos ânions analisados pela metodologia aqui empregada.

Tabela 9- Estatística descritiva relativa a análise de ânions em água de chuva. O número total de amostras coletadas e analisadas durante o estudo foi de 239 (n = 239).

ânion	concentração média (mg/L)	(n)	DPR %	intervalo	% amostras acima do LD
Fluoreto	0.96	139	3.91	0.02 – 3.22	58
Cloreto	9.71	178	8.85	0.13 – 45.2	74
Nitrato	12.5	180	21.6	0.19 – 46.1	75
Brometo	0.31	12	0.48	0.24 – 6.43	5
Fosfato	2.38	46	3.36	0.1 – 4.13	19
Sulfato	7.21	162	15.1	0.64 – 30.6	68

Vale ressaltar que, pela natureza do detector utilizado neste trabalho (detector condutimétrico - universal para análise de ânions) a magnitude da resposta destes tipos de detectores é função da mobilidade iônica de cada íon, o que naturalmente acarreta que se tenha respostas diferentes para íons de mobilidades diferentes, mesmo estando em uma mesma concentração. As condutividades iônicas equivalentes individuais juntamente com processos ligados à separação cromatográfica (formato dos picos) tem implicações nos limites de detecção obtidos, conforme mostrado na tabela 9. Nas tabelas em anexo são mostrados todos os resultados das análises de ânions desenvolvidas neste estudo.

5.3.

Análise da composição química das amostras de água de chuva por ICPMS.

A técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICPMS) foi aplicada, principalmente, para a determinação de elementos que normalmente ocorrem em nível – traço nas amostras de precipitação interna e externa. Na tabela 21 são mostrados os limites de detecção alcançados para os principais elementos determinados por essa técnica. A grande sensibilidade, inerente a esta técnica de análise permitiu que fossem determinados os elementos de interesse, sem a necessidade de aplicação de processos demorados de pré – concentração. O modo de introdução das amostras foi o convencional (Meinhard – câmara ciclônica) com aspiração da solução em análise a uma taxa de 1 L min.

Para a maioria dos elementos, os limites de detecção determinados são semelhante aos reportados para o mesmo modelo de instrumento o Elan 6000 da firma Perkin Elmer – Sciex (nota de aplicação da PE: 1.S. EPA method 200.8 for the analysis of drinking waters and wasters, 2001). Para os elemntos Al, Ni, Cu e Zn foram observados LD um pouco maiores, provavelmente, devido a problemas de contaminação no nosso laboratório (recipientes, ácido nítrico, ar ambiente, etc).

Tabela 10- Limites de detecção (cps. μg^{-1} L) e sensibilidades alcançados para determinação de elementos traço por ICPMS em amostras de chuva.

Elemento	Sensibilidade (cps. μg^{-1} L)	LD – neste estudo	LD (PE Appl. Notes)
Al	7606	0.05	0.007
Fe	415	0.4	4
Mn	18043	0.003	0.002
Cr	1378	0.04	0.05
Co	13235	0.002	0.001
Ni	2721	0.01	0.004
Mo	5651	0.003	0.003
Cd	5914	0.001	0.02
Cu	2993	0.06	0.005
Pb	18765	0.004	0.004
Sb	9450	0.0007	0.002
As	2267	0.009	0.009
Ag	10017	0.008	0.06
Hg	2514	0.008	0.02
Zn	1796	0.09	0.02

5.4.

Entradas atmosféricas de nutrientes e metais – traço.

As entradas atmosféricas são expressas usualmente em g há ano⁻¹, ou ainda g há mês⁻¹, ou outras vezes, Kg há ano⁻¹, de acordo com a conveniência. Para quantificação dos aportes (massa por área / no período) usam - se as medidas de pluviosidade (mm) e as concentrações individuais dos elementos ou íons analisados. O conceito de índice pluviométrico é dado a seguir:

$$1 \text{ mm (índice pluviométrico)} = 1 \text{ L m}^{-2}$$

A Figura 21 mostra o monitoramento do regime de precipitação durante o período de estudo, juntamente com a percentagens de interceptação da precipitação pelas copas das árvores.

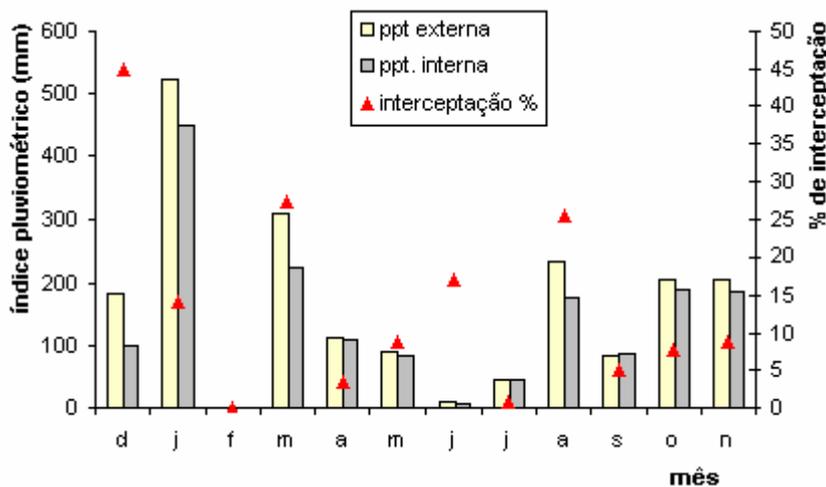


Figura 21- Perfil de distribuição de chuvas durante o período de estudo – dezembro de 2002 a novembro de 2003. Não foi registrada ocorrência de chuvas no mês de fevereiro.

Como mostrado na Figura 21, a relação medida entre os índices de precipitação da área externa (“rainfall”) e da área interna (“throughfall”) estão sujeitas a grandes variações. A interceptação da água das chuvas pelas copas é um parâmetro com importantes implicações sobre o ciclo hidrológico em ecossistemas florestais (Mahendrappa, 1990, Heerwitz, 1985). Altas percentagens de interceptação, sob o ponto de vista de estudos hidrológicos é considerada como perda de água, uma vez que a água retida evapora e retorna para a atmosfera.

As intercepções medidas em um ecossistema são função de um conjunto de fatores como por exemplo, o tipo e fisiologia de espécies vegetais predominantes, incidência de ventos, a intensidade e duração das chuvas o tamanho/densidade das copas etc. Os percentuais medidos de retenção de água pelo dossel neste trabalho (assumindo valores médios de 13%) são comparáveis aos medidos por Fraser et al., 1998; Oliveira e Netto, 2001; e Hölscher et al., 2004) em ecossistemas florestais similares. Para efeitos de ciclagem de nutrientes, descreve-se (Heerwitz, 1985; Prescott, 2002) que perdas por evaporação significa menor quantidade de água disponível para remoção de partículas do solo e lixiviamento substâncias dissolvidas em direção ao “streamflow”.

Na Figura 22 é possível visualizar monitoramento da acidez das amostras coletadas nos dois grandes grupos (precipitação interna e externa). Todas as amostras coletadas nesse estudo, antes de serem submetidas a análise de metais traço e ânions passaram por medição de pH. Como tendência geral foi percebido que todas as amostras coletadas sob a área fechada (precipitação interna), ou seja as amostras que atravessaram o dossel apresentavam sistematicamente valores de pH superiores aos valores de pH das amostras coletadas na área aberta.

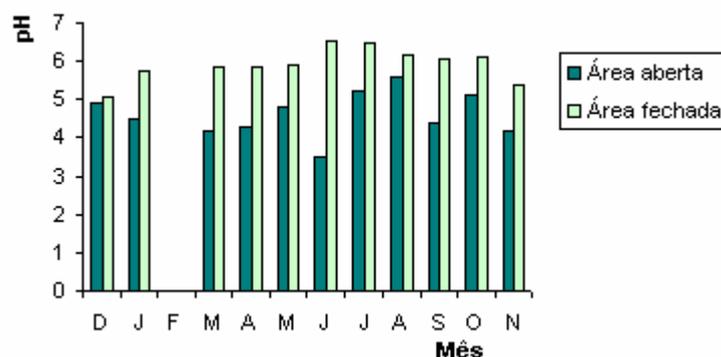


Figura 22- Monitoramento do pH das amostras de água de chuva , analisadas neste trabalho. Os valores de pH são relativos aos valores médios mensais em cada área de coleta.

A neutralização de H^+ é geralmente atribuída a ocorrência de processo de troca catiônica passiva entre íons na água de chuva com íons na superfície de folhas e tecidos vegetais (Lovett et al., 1996). Laclau et al., 2003, sugerem ainda, que nas interações precipitação – copa nas quais acontecem absorção de $N-NO_3^-$, esta é acompanhada pela liberação de OH^- , ou COO^- pelas folhas, e este processo poderia estar relacionado ao aumento de pH observado nesses tipos de eventos. Kenneth et al., 1998, chegaram até a quantificar a extensão da retenção ou neutralização de íons H^+ pelas copas da vegetação ($0,2-0,5 \text{ Kg } H^+ \text{ há}^{-1} \text{ ano}^{-1}$).

A pouca dúvida sobre o fato que a acidez acarreta substanciais riscos a ecossistemas terrestres e aquáticos. Deposição ácida pode estar associada a emissão de SO_2 e NO_x , apesar de pequena fração da deposição ocorrer sobre a forma de particulado (Dehayes, et al., 1999).

O principal efeito da acidificação do solo é a possibilidade de levar a deficiência de nutrientes, onde a mobilização de alumínio limita a absorção de nutrientes (Garner, et al., 1994). Alumínio acumula em tecido das raízes, é fitotóxico e reduz a absorção de cálcio (Thorton, et al., 1987). Uma vez que cálcio desempenha importantes funções na integridade de membrana celulares e na estrutura da parede celular a razão Ca/Al têm sido apontada como indicador de risco da população vegetal a “stress” e distúrbio em processos de balanço de nutrientes. Apesar dessa citações, a conexão entre mobilização de alumínio e o declínio de ecossistemas florestais precisa ainda ser melhor estudada.

Na Figura 23 são mostrados os valores médios anuais de entrada ao ecossistema estudado, de elementos que ocorrem na água de chuva em concentrações traço. Como pode ser observado, a tendência geral é que as concentrações destes elementos sejam maiores na água que atravessa o dossel, confirmando a atuação da cobertura vegetal como suporte para entradas atmosféricas por sedimentação de material particulado. Este comportamento não se repete para todos os elementos, como será mostrado nas Figuras 24 e 25, nas quais pode ser percebido que ao transpor as copas das árvores a solução tem sua concentração reduzida.

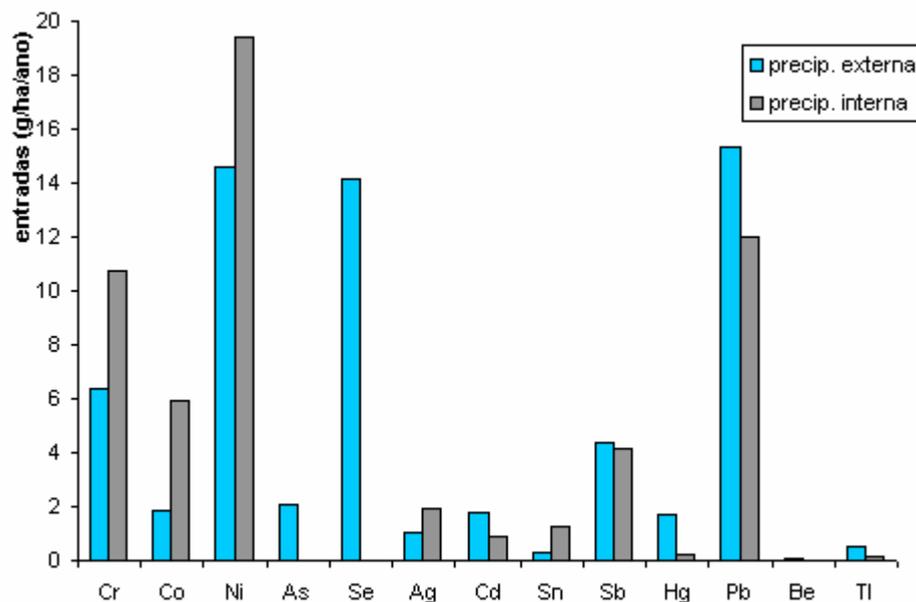


Figura 23- Entradas atmosféricas anuais de elementos - traço pela precipitação externa e pela precipitação interna.

Nota-se que apesar das interceptações da água que incide sobre o ecossistema, maiores fluxos são medidos na água de gotejamento, mostrando em geral, que as concentrações são maiores na precipitação interna. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Laclau et al., 2003. Estes autores perceberam que apenas os íons H^+ e os íons NO_3^- tiveram suas concentrações diminuídas ao transpor as copas.

Na Figura 24 são mostradas as relações entre as entradas mensais na precipitação interna e externa para o elemento cádmio, onde sistematicamente e de modo contrário à tendência geral, as soluções sofreram redução na concentração ao atravessarem as copas.

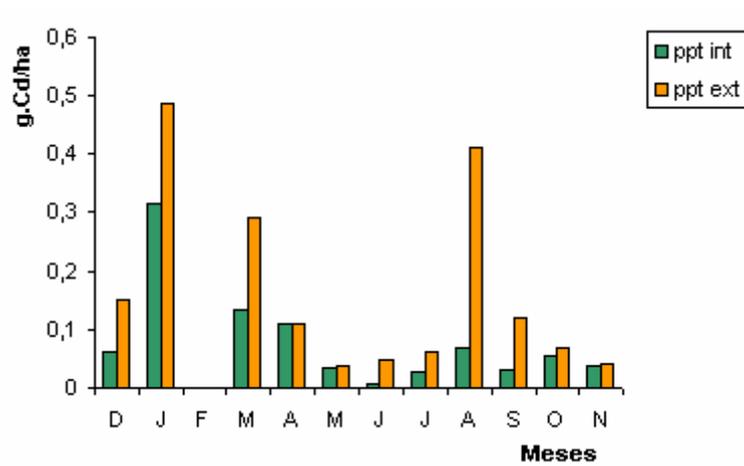


Figura 24- Entradas médias mensais de cádmio pela precipitação interna e externa.

Na Figura 25 são mostradas as entradas médias anuais para os elementos Mg, K, Ca, P e Na via precipitação interna e externa, como também as razões correspondentes entre as entradas dos elementos por estas fontes.

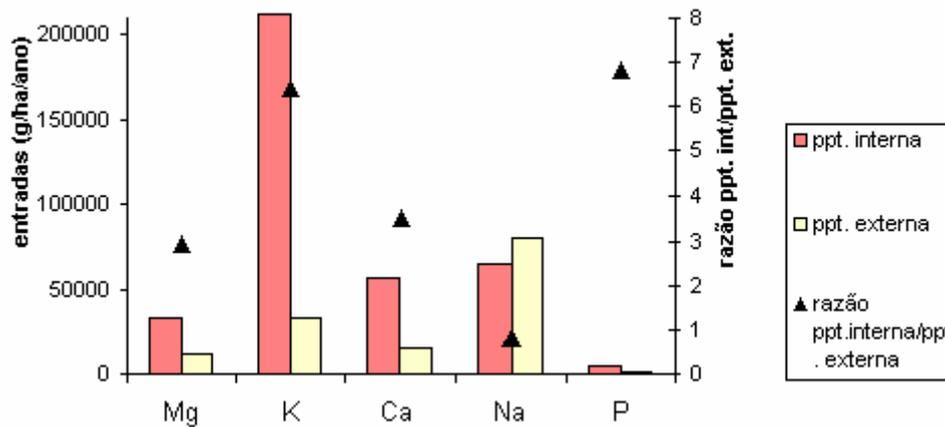


Figura 25- Entradas atmosféricas anuais para os elementos Mg, K, Ca, P e Na pela precipitação externa e pelo lixiviamento do dossel, no ecossistema investigado.

Na Tabela 11 podem ser vistas as concentrações médias dos elementos – traço por ICPMS nas amostras analisadas e as médias obtidas em outro estudo.

Tabela 11- Concentrações de elemento – traço em água de chuva $\mu\text{g L}^{-1}$

Elemento	Média	DPR	N	Al – Monami,2003
Al	81	12	228	382
Fe	16	7.3	159	92
Mn	12	5.6	209	2.11
Cr	1.5	9.1	231	0.77
Co	3.5	6.5	143	-
Ni	0.7	1.8	204	2.62
Mo	5.9	4.1	181	0.32
Cd	0.04	2.3	126	0.42
Cu	3.1	2.3	190	3.01
Pb	0.34	3.2	114	2.57
Zn	19.5	3.1	202	6.72
Sb	1.18	14	149	0.16
Sn	0.12	3.1	109	-
As	44.5	7.5	229	-
Ag	0.14	13	79	-
Ti	13.8	7.2	215	-
Tl	0.09	14	149	-
Hg	2.62	2.5	59	-
Be	0.25	2.8	49	-

5.5. Balanço Iônico

O padrão para a composição média em termos das principais espécies catiônicas determinadas neste estudo (por ICPOES) segue a seguinte ordem: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$. Na Figura 26 pode ser visualizada a contribuição em massa individual para cada uma destas espécies.

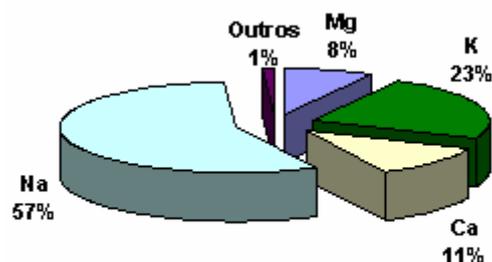


Figura 26- Contribuição em massa para os elementos catiônicos determinados por ICPOES (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}).

O padrão para a composição média em termos das principais espécies aniônicas determinadas neste estudo segue a seguinte ordem, sem o cômputo do ânion bicarbonato (HCO_3^-): $\text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$. Com a inclusão do ânion bicarbonato, a ordem passa a ser $\text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{F}^-$. Na Figura 27 pode ser visualizada a contribuição em massa individual para cada uma destas espécies.

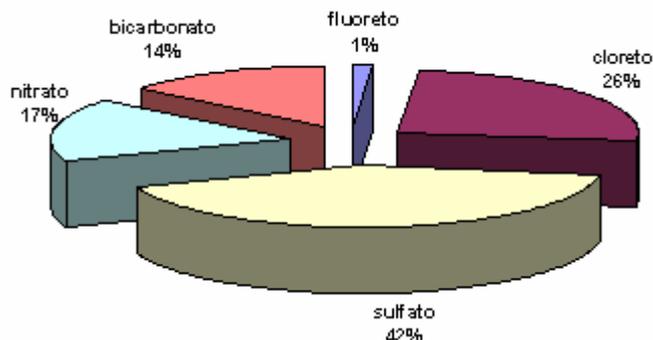


Figura 27- Contribuição em massa em termos dos principais ânions constituintes das amostras de água de chuva analisadas.

Balanço iônico é um recurso utilizado comumente quando se deseja ter uma medida da integralidade de cômputo das principais espécies que compõem a amostra. Se todos os importantes parâmetros são incluídos nas medições, e se estas forem feitas corretamente, a razão entre os somatórios ($\Sigma \text{ânions}/\Sigma \text{cátions}$) tende a ser igual a unidade. Uma razão menor que a unidade sugere que algum ou que alguns ânions de importante contribuição não foram medidos. Em estudos sobre composição química de amostras de água de chuva, é mais comum o balanço ser deslocado em favor do somatório de cátions, fazendo com que a razão seja menor que a unidade (Hontoria et al., 2003; Loye-pilot et al., 1986). Normalmente a concentração de HCO_3^- não é determinada analiticamente, sendo sua concentração calculada pela relação teórica entre pH e $[\text{HCO}_3^-]$. Nesta relação, admite-se que a concentração de CO_2 na atmosfera é de 350 ppm (Granat, 1972). Esta metodologia foi empregada neste trabalho para o cálculo da concentração de HCO_3^- .

$$\text{HCO}_3^- = 10^{-11.2 + \text{pH}}$$

Fredier, 1997 chegou a reportar déficit no somatório de espécies aniônicas de 9 a 50% com relação ao somatório de espécies catiônicas, e atribuiu as diferenças à presença de outras espécies de ânions orgânicos diferentes de ácido acético e fórmico. Kemani et al., 1985, reportou médias de excesso de espécies positivas nas faixas entre 29 e 197 $\mu\text{eq L}^{-1}$. Adicionalmente, Handa et al., 1982 e Varma, 1989 também indicaram problemas no balanço iônico computando também excesso de cátions. Satsangi et al., 1998, sugere que, apesar da menor

contribuição, os ânions NO_2^- , Br^- e PO_4^{3-} também podem contribuir para que a razão entre os somatórios ($\Sigma \text{ânions}/\Sigma \text{cátions}$) se afaste da unidade. Na Figura 28 podem ser vistas as razões entre os somatórios obtidas para a análises feitas neste trabalho. Foram consideradas as espécies de maior contribuição, conforme mostrado nas Figuras 26 e 27.

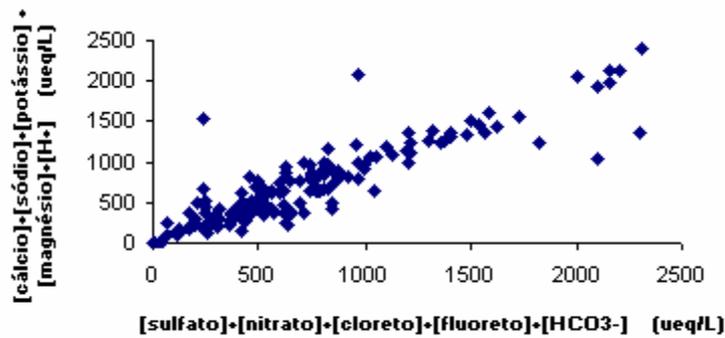


Figura 28- Relação entre Σ ânions e Σ cátions calculadas para as amostras de água de chuva.

Neste trabalho, de modo diferente da literatura em geral, a razão ($\Sigma \text{ânions}/\Sigma \text{cátions}$) foi de 1.05 ± 0.15 , sendo o somatório de ânions de $118534 \mu\text{eq L}^{-1}$ e o somatório de cátions de $115673 \mu\text{eq L}^{-1}$. Apesar de excelente razão, algumas importantes ressalvas devem ser feitas: primeiramente não foram computadas neste cálculos algumas importantes espécies. Com relação aos cátions, não foi computada a espécie (NH_4^+). Satsangi et al., 1998 determinaram a contribuição percentual desta espécie em amostras de água de chuva, que chega a valores médios de 9.89 %. Por um outro lado, não foram computadas também as concentrações de ácidos orgânicos (ácido fórmico e acético), que costumam assumir valores médios de contribuição percentual de 0.56 % e 0.71 %, respectivamente. Possivelmente, o cômputo destas espécies ausentes no equilíbrio iônico resultaria em valores de razão iônica menores que a unidade, conforme geralmente descrito pela literatura, em extensão aceitável.

Coefficiente de correlação é um instrumento empregado para indicar o grau de intensidade da correlação entre duas variáveis e ainda, o sentido da correlação,

que pode ser positiva ou negativa. Dito de outro modo, pode-se usar a ferramenta correlação para determinar se dois conjuntos de dados se movem juntos isto é, se os maiores valores de um conjunto estão associados com os maiores valores do outro (correlação positiva), se os menores valores de um conjunto estão associados com os maiores valores do outro (correlação negativa), ou se os valores dos dois conjuntos não se relacionam (correlação próxima a zero). A matriz de correlação é um comum caminho para se criar hipóteses relacionadas aos precursores dos íons e metais nas amostras de água de chuva estudadas.

A correlação entre as concentrações das espécies analisadas pode sugerir, por exemplo, origens similares ou ainda pode indicar que duas determinadas espécies participam de mesmos processos, como por exemplo, reações gasosas na atmosfera (Satsangi et al, 1998). A coeficientes de correlação entre os de pares de íons são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12- Coeficientes de correlação entre parâmetros medidos em água de chuva.

	F	Cl	NO ₃	SO ₄ ⁻²	Ca	Mg	Na	K
F	1.00							
Cl	0.46	1.00						
NO ₃	0.21	0.65	1.00					
SO ₄ ⁻²	0.35	0.62	0.76	1.00				
Ca	0.32	0.48	0.52	0.91	1.00			
Mg	0.61	0.84	0.81	0.83	0.89	1.00		
Na	0.65	0.89	0.82	0.96	0.77	0.77	1.00	
K	0.53	0.52	0.79	0.88	0.79	0.94	0.65	1.00

As correlações mostradas na Tabela 12 confirmam, de modo semelhante a Laclau et al 2003 e Satsangi et al 1998, a possibilidade de algumas importante espécies terem origens comuns. No estudo em questão confirma-se a extensa contribuição dos aerossóis marinhos no perfil de composição química das amostras de água de chuva. (exemplo: $r = 0.89$ Na e Cl ; $r = 0.77$ Na e Mg).

5.6. Fatores de enriquecimento

Reconhecidamente, as fontes naturais de metais na atmosfera são o solo, água do mar, poeira e gases de origem vulcânica (Galloway et al., 1982; Garner et al., 2003; Spurn, 1999). Na ausência de emissões antropogênicas as concentrações esperadas de metais e íons deveriam ser explicadas pela fontes naturais. As emissões antropogênicas ocorrem pelas atividades industriais, em geral, pela queima de combustível fóssil etc. A avaliação dos processos que governam a concentrações de metais na precipitação pode ser desenvolvida por três processos (Galloway et al., 1982): pela comparação das taxas de emissões de fontes antropogênicas com taxas de emissão de fontes naturais (fator de mobilização); pela determinação da tendência histórica de concentração dos metais na atmosfera (pela análise de material de geleiras) e finalmente, pela comparação entre as razões da concentração do metal na atmosfera com as concentrações nas fontes naturais (fatores de enriquecimento).

Esta terceira metodologia (fatores de enriquecimento) foi utilizada neste trabalho. Fator de enriquecimento (EF) pode ser calculado para se estimar o grau de enriquecimento de um dado elemento em comparação com a abundância relativa do elemento no material da crosta. Este fator é definido como (Duce et al., 1975) :

$$FE = \frac{(X / Al)_{\text{água da chuva}}}{(X / Al)_{\text{crosta}}}$$

Onde: $(X / Al)_{\text{água da chuva}}$ e $(X / Al)_{\text{crosta}}$, referem-se à razões entre a concentração do elemento X e a concentração de alumínio na água da chuva e na média da crosta, respectivamente. Alumínio é comumente o elemento de referência para cálculos de EF, baseado na hipótese que o material da crosta é a única fonte deste elemento para a atmosfera e que este elemento não é biogênico.

A Figura 29 mostra os valores de logaritmo de FE calculados para os elementos – traço determinados por ICPMS.

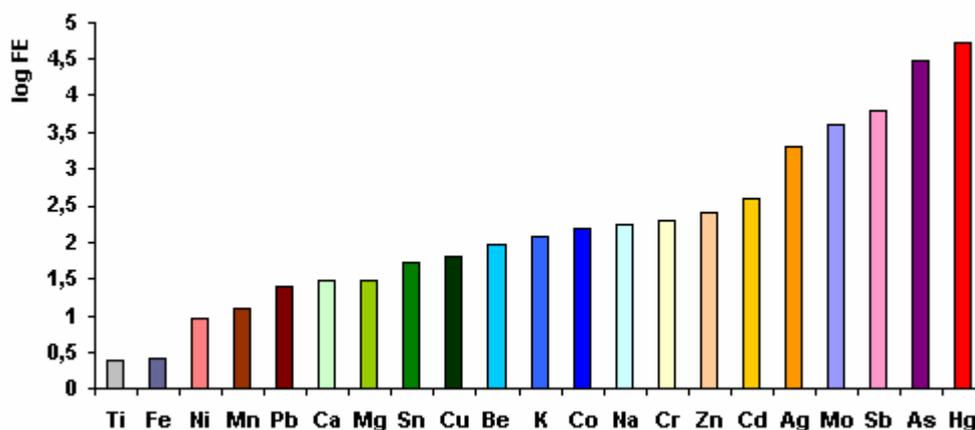


Figura 29- Fatores de enriquecimento (com relação a crosta) para os elementos determinados na água da chuva.

De modo geral, se considera que valores de fatores de enriquecimento na faixa de 1-10, indicam que o elemento não apresenta enriquecimento, sendo esta “tolerância” derivada da possibilidade da existência de diferenças entre a composição local do solo e a composição média na crosta. Os elementos com fatores situados entre 10-100 são classificados como moderadamente enriquecidos. Neste caso, a concentração dos elementos na água de chuva são maiores do que as esperadas devido a contribuição natural da crosta. Elementos com fatores maiores do que 100 indicam que este são severamente enriquecidos, com sua presença na atmosfera sendo atribuída à atividades antropogênicas. (Galloway et al.,1982; Al-Momani, 2003).

Os elementos Fe, Ti, Ni e Mn tiveram fatores de enriquecimento na faixa de 1-13, indicando que a presença destes elementos nas amostras de água de chuva é resultado de processos naturais. Um segundo grupo de elementos apresentaram FE na faixa de 10 – 100 (Ca, Mg, K, Sn, Pb e Cu), sendo portanto moderadamente enriquecidos com relação a composição da crosta, indicando que outras fontes, que não as naturais, contribuem para ocorrência destes elementos em concentrações relativamente elevadas na amostras de água de chuva.

O enriquecimento em termos de Mg, Ca e K pode ser explicado devido a proximidade do local de estudo com o mar, indicando a contribuição significativa dos aerossóis marinhos para os altos valores de FE estimados neste estudo. A seguinte relação na água do mar (Mg/Na) é 0.12 e, esta relação medida nas amostras de água de chuva foi de 0.16, sugerindo que a concentração de Mg é controlada por processos de formação dos aerossóis marinhos. As relações K/Na e Ca/Na na água do mar são 0.036 e 0.038, porém neste trabalho estas relações se mostraram superiores (0.57 e 0.29) mostrando que existem outras contribuições além da marinha para estes elementos. Simeonov et al., 2003 descreve o caso de potássio, onde se atribui a presença deste elemento a justaposição de duas possíveis influências naturais. Lima (1986) indica que queimadas e atividades agrícolas contribuem para a presença de K em água de chuva, e que a presença de Ca é devido a poeiras e fumaça industriais. Paralelamente, este autor argumenta que pelo fato de Ca e K serem originados do próprio solo (poeira) a presença destes nutrientes na água da chuva não representaria uma entrada extra de nutrientes ao ecossistema, mas seriam apenas parte de um ciclo de poeira local. Neste mesmo grupo (moderadamente enriquecidos), no entanto, se encontram os elementos Sn, Pb e Cu. Fifield e Haines, 2000, citam a influência de processos a alta temperatura (fundição) e incineração de rejeitos industriais como possíveis fonte de Sn para a atmosfera e, para cobre, além destes processos, queima de carvão e óleo combustível em plantas de geração de energia. A presença do elemento Pb nestes níveis é geralmente atribuída a emissão derivada de veículos automotores, sendo algumas vezes este elemento até utilizado como marcador para estes processos (Huang et al., 1994).

Os elementos Co, Cr, Zn, Cd, Ag, Sb, As e Hg tiveram valores de FE superiores a 100, indicando severa contribuição antropogênica para a presença destes na atmosfera. Harrison et al., 1993 indica que a queima de combustível fóssil (nas plantas termoelétricas – em Santa Cruz, RJ) e a indústria da borracha contribuem para o enriquecimento deste elemento. Filho et al., 1997 cita que carvões brasileiros são naturalmente enriquecidos em termos de Cr e portanto, plantas de produção de aço (na região de Sepetiba, RJ) e produção de tintas e pigmentos seriam responsáveis pelo enriquecimento deste elemento na atmosfera.

Barcelos et al., 1992 mostra a influência de plantas de processos de fundição de Zn e Cd e também de processos pirometalúrgicos na região de Sepetiba para a liberação de As para a atmosfera. Sob o ponto de vista da preservação de ecossistemas terrestres e aquáticos é descrito (Fifield e Haines, 2000) que os elementos Mn, Cu, Cr e Pb catalisam as reações que levam à formação da chuva ácida.

